نشریه علمی- پژوهشی سوخت و احتراق
سال پانزدهم، شماره چهارم، زمستان ۱۴۰۱

بررسی تجربی خواص احتراق نانوسوخت هیبریدی بر پایه نانو ذرات منگنزاکساید و گرافن‌اکساید در سوخت دیزل

سیدامیرحسین زمزمیان[1*]، محمدرضا واعظی جز[2]، فریبا تاج آبادی[3]، علی شه مرادی[4]

۱- دانشیار، مهندسی شیمی گروه پژوهشی انرژی خورشیدی، پژوهشکده انرژی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، استان البرز، ایران،
azamzamian@merc.ac.ir

۲- دانشیار، مهندسی مواد، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، استان البرز، ایران،
m.vaezi@merc.ac.ir

۳- استادیار، مهندسی مواد،پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، استان البرز، ایران،
f.tajabadi@merc.ac.ir

۴- کارشناسی ارشد، مهندسی نانو فناوری،پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، استان البرز، ایران،
al.shahmoradi@gmail.com

*نویسنده مخاطب

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۲/۱۰، دریافت آخرین اصلاحات: ۱۴۰۲/۰۴/۰۳، پذیرش: ۱۴۰۲/۰۴/۱۱)

چکیده: با افزودن انواع نانومواد به سوخت پایه دیزل، سوخت‌های غنی شده با نانومواد یا به‌طور خلاصه نانوسوخت حاصل می‌شود. این افزودنی‌ها به دلیل خصوصیات منحصربه‌فرد نانومواد، می‌توانند به طور قابل‌توجهی بر خصوصیات و رفتار سوخت تأثیر بگذارند. چگالی سوخت، گرانروی سینماتیکی، نقطه اشتعال و ارزش حرارتی برای سوخت‌های پایه و نیز برای نانوسوخت‌ها، از ویژگی‌های احتراق سوخت دارای اهمیت است. افزودن نانوذراتی مانند اکسیدگرافن و اکسیدمنگنز باعث بهبود خواص می‌شوند، این اثرات ممکن است متفاوت باشند اما علاوه بر این، نانومواد افزودنی می‌توانند رسانایی حرارتی و سرعت تبخیر سوخت پایه را بهبود ببخشند. هدف از انجام این تحقیق، مطالعه خواص فیزیکی-شیمیایی سوخت دیزل حاوی نانوذرات منگنزاکساید (MnO_X) سنتز شده با غلظت ۱۰۰ppm و گرافن‌اکساید (GO) با غلظت‌های ۲۰ppm و ۱۰ و هیبرید آنها است. تغییرات جزئی خواص فیزیکی شامل چگالی و گرانروی به ترتیب به میزان ۰/۲٪ و ۰/۶٪ برای نانودیزل‌های تهیه شده و نیز افزایش ۷/۷٪ ارزش حرارتی سوخت توسط بمب کالری‌متری برای نانودیزل حاوی نانوذرات هیبریدی منگنز اکساید وگرافن اکساید به صورت کاملاً معلق و پایدار، گزارش شده است. از طرف دیگر آنالیزهای FESEM، BET و EDS برای مشخصه‌یابی سایز، مورفولوژی، مساحت سطح و درصد عناصر تشکیل دهنده نانوذرات، به‌کار گرفته شده است.

کلیدواژگان: نانوسوخت هیبریدی، نانودیزل، ارزش حرارتی، نانوسیال سوختی، گرافن‌اکساید.

مقدمه

بحران انرژی ناشی از محدود بودن منابع و حامل‌های انرژی و افزایش تقاضای انرژی جوامع صنعتی و ازطرف دیگر آلودگی محیط زیست در شهرهای صنعتی بزرگ، مهمترین دغدغه است که کاملاً وابسته به سوخت‌های فسیلی شده، به گونه‌ای که افزایش قیمت انواع سوخت‌های فسیلی منشأ ناآرامی‌های اجتماعی در تعدادی از کشورهای جهان نیز شده‌است. البته درحال حاضر، سوخت دیزل یا گازوئیل و یا نفت‌گاز به عنوان یک بخش اساسی در تأمین نیروی محرکه خودروهای جاده‌ای و نیروگاه‌های تولید به حساب آمده و به تبع آن یکی از عوامل مهم ایجاد آلودگی‌های زیست‌محیطی نیز به‌شمار می‌آید. با وجود افزایش جایگزینی گاز طبیعی با سوخت دیزل در نیروگاه‌ها، هنوز مصرف سالانه دیزل بالاست. به عنوان مثال در سال ۱۳۹۷ مصرف سوخت دیزل در ایران به مقدار ۸۸ میلیون لیتر در روز رسید که می‌توان با مصرف بنزین به میزان ۸۹ میلیون لیتر در روز مقایسه کرد. در همان سال ۱۳۹۷ از مجموع کل مصرف سوخت دیزل کشور حدود ۱۸ درصد این فرآورده در بخش نیروگاهی، ۵۸ درصد در صنایع حمل و نقل، ۹ درصد در کشاورزی، ۸ درصد در صنایع و مابقی در سایر

بخش‌ها به مصرف رسیده است. لازم به اشاره است که ارزش دلاری سوخت پایه دیزل مصرفی در سال ۱۳۹۷ حدود ۱۶/۶ میلیارد دلار بوده است [۱]. لذا کمترین تغییری در مصرف سوخت دیزل و بهینه‌سازی فرایند احتراق و یا افزایش راندمان واکنش سوخت، با این حجم مصرف بسیار بالا، در کاهش معنی‌دار آلاینده‌ها و افزایش بهره وری می‌تواند بسیار مفید باشد که در واقع اهمیت تحقیق و پژوهش در این زمینه را نشان می‌دهد. سوختن ناقص هیدروکربن‌ها در محفظه احتراق که به دلایلی مانند عدم دسترسی کامل به اکسیژن در زمان بسیار کوتاه واکنش است، علاوه بر کاهش بازده مصرف سوخت، آزاد شدن هیدروکربن نسوخته در اتمسفر، باعث تولید گازهای گلخانه‌ای و آلاینده‌هایی مثل دوده و مونواکسیدکربن می‌شود که یکی از راه‌های افزایش این بازدهی، طراحی و بکارگیری افزودنی‌های کاتالیستی سوخت می‌باشد. استراتژی اتخاذ شده در بکارگیری نانوکاتالیست‌ها با توجه به سطح زیاد آن درجهت افزایش واکنش احتراق، کاهش انرژی فعال‌سازی و افزایش تعداد گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار در هیدروکربن‌ها با پارامتر عامل بسامد یا فرکانس، بیان می‌شود. امروزه با گسترش فناوری نانو، حضور این دانش در عرصه ترکیبات سوخت و احتراق نیز قابل ملاحظه است که باعث بهبود کیفیت فرایند احتراق و یا امولسیون‌های سوختی و بهبود نتایج حاصل از آزمایش این محصولات می‌شود. با افزودن انواع مختلف نانومواد به سوخت پایه دیزل در محفظه احتراق یا موتور، سوخت‌های غنی شده با نانومواد یا به‌طورخلاصه نانوسوخت تهیه و طراحی می‌شود. این افزودنی‌ها که باید کاملاً معلق و پایدار شوند به دلیل خصوصیات منحصربه‌فرد نانومواد، می‌تواند به طور قابل‌توجهی بر خصوصیات و رفتار سوخت اصلی تأثیر بگذارد[۲]. در مطالعات انجام شده اثر نانوذرات اکسید گرافن (GO)، به عنوان افزودنی‌های جدید به سوخت‌پایه، بر عملکرد موتور و ویژگی‌های انتشار موتور دیزل مورد بررسی قرار گرفته است. نانوذرات اکسید گرافن به‌صورت ترکیب با سوخت بیودیزل با منشأ روغن حاصل از گیاه آیلانتوس آلتیسیما[1] به صورت نسبت‌های B_0، B_{10} و B_{20} (به ترتیب شامل سوخت خالص و نسبت بیودیزل ۱۰ و ۲۰ درصد) مخلوط شده‌اند. نانوذرات اکسید گرافن، در غلظت‌های ۳۰، ۶۰ و ۹۰ پی‌پی‌ام، با استفاده از امواج فراصوت در هر ترکیب سوختی کاملاً پراکنده شده‌اند. در طول این مطالعه، تست موتور با سرعت ثابت ۲۱۰۰ دور در دقیقه و بارهای ۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵، و ۱۰۰ درصد انجام شد. عملکرد و ویژگی‌های انتشار، از جمله قدرت، گشتاور، مصرف سوخت ویژه[2]، درجه حرارت گاز خروجی[3]، و مونواکسیدکربن، دی اکسیدکربن، هیدروکربن نسوخته[4]، و انتشار اکسیدهای نیتروژن NO_x، مورد بررسی قرار گرفته است. بررسی‌ها نشان داده که، تحت شرایط یکسان، اکثر ویژگی‌های عملکرد، مانند قدرت، گشتاور و درجه حرارت گازهای خروجی، به‌طور قابل توجهی از طریق افزودن نانوذرات اکسید گرافن به مخلوط سوخت افزایش یافته، در حالی که میزان مصرف سوخت ویژه یا SFC به‌طور قابل توجهی کاهش یافته است. افزودنی‌های نانوذرات GO کاهش قابل توجهی در انتشار CO و UHC داشته که به ترتیب تقریباً معادل ٪۲۰-۷ و ٪۲۸-۱۵ بوده است. با این حال، تحت شرایط مشابه، افزایش جزئی در انتشار CO_2 و NO_x به ترتیب تقریباً معادل ٪۱۰-۶ و ٪۸-۵ مشاهده شده است. به این ترتیب بر اساس نتایج تجربی، نتیجه گرفته شده است که ترکیبات سوختی متشکل از نانوذرات اکسیدگرافن، مخلوط بیودیزل با منشأ روغن گیاه آیلانتوس آلتیسیما و سوخت پایه دیزل خالص را می‌توان به‌عنوان سوخت‌های دوستدار محیط زیست معرفی کرد[۲]. با در نظر گرفتن سوخت پایه به‌عنوان یک سیال عامل، نانوسوخت‌ها نیز به‌صورت یک نانوسیال می‌باشند. نانوذرات پراکنده یا کاملاً معلق در سوخت‌های پایه مایع قادر به ایجاد مخلوط‌های کلوئیدی با خواص انتقال حرارت و احتراق بهبود یافته و برتر هستند. این رویکرد توجهات قابل ملاحظه‌ای را توسط انجمن موتورهای احتراق داخلی به منظور افزایش و بهبود راندمان موتورها و از طرفی کاهش انتشار آلاینده‌های آن به خود جلب کرده است. در مطالعات و پژوهش‌های اخیر نیز، بررسی‌های جامع بر روی یافته‌های مربوط به اثرات استفاده از نانوذرات مختلف بر روی خواص سوخت و ویژگی‌های احتراق در موتورهای احتراق تراکمی انجام شده است [۳]. همچنین مطالعاتی با هدف شبیه‌سازی و سپس بهینه‌سازی عملکرد و

1- Ailanthus Altissima
2- Specific Fuel Consumptions (SFC)
3- Exhaust Gas Temperature (EGT)
4- Unburned Hydrocarbon (UHC)

خصوصیات میزان انتشار آلاینده‌های موتور دیزل شامل: مونواکسید کربن، دی‌اکسید کربن، هیدروکربورهای نسوخته و اکسیدهای نیتروژن که با امولسیون آب-دیزل حاوی نانوذرات پایه فلزی-آلی سوخت‌رسانی شده و توسط روش ترکیب سامانه استنتاج عصبی-فازی تطبیقی با الگوریتم بهینه‌سازی ازدحام ذرات[1] انجام شده است. به این ترتیب نتایج نشان داده که مدل‌های توسعه یافته مذکور با دقت کافی توابع هدف را پیش‌بینی می‌کند. بین تمامی داده‌های هدف و خروجی مدل‌های توسعه یافته تطابق خوبی وجود داشته است و با توجه به نتایج بهینه‌سازی مشاهده شده که سوخت امولسیون آب-دیزل حاوی ۲۶/۲۷ ppm نانوذرات پایه فلزی-آلی و مخلوط ۴/۱۴ درصد وزنی آب تحت بار موتور ۶۰/۱۵ درصد از بار کامل دارای شرایط بهینه است[۴]. ترکیب سوخت‌های زیستی مانند بیودیزل، بیواتانول و نانولوله‌های کربنی به‌عنوان کاتالیزور به سوخت دیزل سبب عملکرد بهتر موتور و کاهش میزان انتشار آلاینده‌ها شده است. برای دستیابی به این هدف مدلی با الگوریتم شبکه عصبی چندلایه برای تخمین عملکرد موتور ارائه شده است. همچنین نوع سوخت، دور موتور، چگالی، گرانروی، ارزش حرارتی سوخت، فشار چندراهِ ورودی، مصرف سوخت، دمای گازهای خروجی، دمای روغن، اکسیژن موجود در گازهای خروجی، رطوبت و فشار نسبی هوای محیط به‌عنوان عوامل یا پارامترهای لایه ورودی یا مستقل و عملکرد و آلایندگی موتور به‌عنوان پارامترهای لایه خروجی در نظر گرفته شده‌اند. در این مطالعه نیز با توجه به نتایج به‌دست‌آمده از روش شبکه عصبی مصنوعی، انتشار آلایندگی‌هایی نظیر مونواکسیدکربن و هیدروکربورهای نسوخته و عامل مصرف سوخت ویژه کاهش یافته اما در انتشار میزان اکسیدهای نیتروژن افزایش ملاحظه شده است[۵]. بررسی آزمایشگاهی تحلیلی تجربی تاثیر حضور نانوذرات در میزان گسترش و درجه حرارت شعله در سوخت‌های مایع نیز از مطالعاتی است که اهمیت استفاده از نانوذراتی مانند نانولوله کربنی چند دیواره در نفت سفید و گازوییل به‌عنوان سوخت را نشان داده است. افزودن نانو لوله کربنی چند دیواره به سوخت باعث کاهش ۱۰ تا ۲۰ درصدی دمای شعله و نیز باعث افزایش ۶ تا ۲۶ درصدی زمان گسترش شعله ی گازوییل می‌شود[۶]. روش‌های تک مرحله‌ای شامل رسوب بخار، فرسایش لیزر، و روش‌های قوس غوطه‌ور، که در آن آماده‌سازی و تعلیق نانوذرات در سوخت پایه به طور همزمان انجام می‌شود. به این ترتیب، از ذخیره‌سازی، خشک کردن و حمل‌ونقل نانوذرات جلوگیری می‌شود، و بنابراین تجمع نانوذرات به حداقل می‌رسد، که به نوبه خود منجر به پراکندگی نانوذرات در سوخت پایه می‌شود. با روش‌های دو مرحله ای نانوذرات در فرایند اختصاصی سنتز شده و برای استفاده‌های بعدی ذخیره می‌شوند سپس نانو پودر تهیه شده، در هنگام نیاز، در سوخت پایه کاملاً معلق و پراکنده می‌شود. مشکلات آلودگی هوا ناشی از موتورهای دیزلی باعث شده تا علاقه زیادی به حوزه سوخت‌های دیزل دوستدار محیط زیست فراهم شود، زیرا در این رابطه افزایش سلامت انسان و محیط زیست مورد توجه است. به‌منظور دستیابی به توسعه حامل‌های انرژی مؤثر و کارآمد با شرائط آلودگی حداقلی در محیط زیست و با استفاده از موتورهای دیزلی موجود، تلاش‌های مستمری برای تحقیق و توسعه سوخت‌های امولسیونی آب در دیزل (W/D) را فراهم کرده است، که پتانسیل کاهش انتشار اکسیدهای ازت (NO_x) و ذرات معلق (PM) را به‌طور همزمان با بهبود سطح عملکرد دارند. در مطالعات انجام شده تاکنون اصول مربوط به سوخت‌های امولسیونی آب به سوخت پایه دیزل W/D، پایداری سوخت امولسیونی، خواص فیزیکی شیمیایی و اثر سوخت امولسیونی W/D بر احتراق، عملکرد و ویژگی‌های انتشار بررسی شده است. علاوه بر این، نقش نانوافزودنی‌ها در سوخت امولسیونی W/D، سنتز نانوسوخت و تأثیر آن بر عملکرد موتور و ویژگی‌های انتشار نیز مورد بحث قرار گرفته است[۷]. محدودیت‌های ناشی از انتشار یا گسترش، عوارض جانبی، مزایا و معایب، سمیت‌ها و نقاط انتهائی یا در واقع فرجام نانومواد مختلف پس از فرایند احتراق نانوذرات مبتنی بر فلزات که البته بیشتر پژوهش‌های سالهای اخیر محققان بر پایه آن بوده، در جدول ۱ ارائه شده است. بررسی مطالعات مختلف همچنین نشان داده که افزودن نانوذرات به سوخت‌های پایه مخلوط دیزل- بیودیزل نیز به‌طور قابل توجهی باعث کاهش انتشار آلاینده‌های موتور دیزل و بهبود پارامترهای موتور شده است [۲]. گرافن ماده‌ای بسیار رساناست. اما گرافن‌اکساید یا به‌طور خلاصه GO در واقع همان صفحات دوبعدی گرافنی هستند که روی صفحاتش گروه‌های اکسیژنی وجود دارد. این ماده بدلیل به هم ریختن ساختار اصلی گرافن و وجود این گروه‌ها، خواص حرارتی و الکتریکی مانند گرافن ندارد. ولی به‌دلیل

1-PSO-ANFIS

وجود گروه‌های اکسیژنی، توانایی برهمکنش بهتری با مواد دارد و می‌تواند در کاربردهای گوناگون دیگری مورد استفاده قرار گیرد. لذا با توجه به توضیحات مذکور نانوذرات اکسید گرافن مبتنی بر کربن است، و از طرفی خطرات زیست محیطی آن‌ها بسیار کمتر است. البته تاکنون راه‌های مختلفی برای کاهش خطرات احتمالی نانوذرات اکسید گرافن (GO) انجام شده است. به این ترتیب به‌دلیل توانایی برهمکنش GO یکی از روش‌های مناسب ایجاد ساختار ترکیب هیبریدی دوتائی نانوذرات اکسیدگرافن به‌عنوان یک نانوذره پایه غیرفلزی با نانوذرات پایه فلزی اکسید منگنز است.

جدول ۱- محدودیت‌های گسترش و عوارض جانبی نانوافزودنی‌های مختلف

Table 1- limitations and side effects of different nano-materials

نوع نانوذرات	ویژگی‌ها و مزایا به عنوان یک افزودنی سوخت	عوارض جانبی و محدودیت‌های انتشار
مبتنی بر فلز منیزیم	افزودنی‌های مبتنی بر منیزیم بسته به سطح یا میزان افزودنی، نقطه ریزش، نقطه اشتعال Flash Point و گرانروی سوخت‌های بیودیزل را کاهش می‌دهند[۸].	مواجهه حاد با غلظت یا دوزهای بالای نانوذرات اکسید منیزیم MgO باعث آسیب احتمالی به دی‌ان‌ای DNA و تغییرات بیوشیمیایی می‌شود[۹]. نانوذرات اکسید منیزیم می‌توانند از طریق پوست، ریه‌ها و دستگاه گوارش جذب شده و در بافت هدف تجمع کنند[۹].
اکسید سریم	نانوذرات اکسید سریم به دلیل نسبت سطح وسیع در واحد حجم، احتمالاً از نظر کاتالیزوری بسیار فعال هستند که منجر به بهبود راندمان سوخت و کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای می‌شود[۱۰].	اکسید سریم می‌تواند سمیت سلولی، استرس اکسیداتیو یا ناشی از اکسید شدن و التهاب ریه را القا کند[۱۱]. قرار گرفتن در معرض استنشاق حاد با نانوذرات اکسید سریم CeO_2 باعث ایجاد سمیت سلولی از طریق استرس اکسیداتیو می‌شود که منجر به التهاب مزمن می‌شود[۱۱].
دی اکسید تیتانیوم	افزودن نانوذرات دی اکسید تیتانیوم نقطه آتش Fire Point ، چگالی و گرانروی نمونه سوخت پایه را افزایش می‌دهد[۱۲].	قرار گرفتن در معرض نانوذرات دی اکسید تیتانیوم می‌تواند منجر به فعال شدن میکروگلیا (در سیستم عصبی مرکزی)، تولید گونه‌های فعال اکسیژن و فعال شدن مسیرهای سیگنال دهی درگیر در التهاب و مرگ سلولی شود[۱۳].
آلومینا	نانوذرات آلومینا Al_2O_3 سرعت اتمی شدن را افزایش داده و فرایند احتراق کامل را تسهیل می‌کند. آنها همچنین انتقال حرارت از محصولات احتراق را افزایش می‌دهند و در نتیجه درجه حرارت چاهک حرارتی یا سینک (Sink)را کاهش می‌دهند که در واقع باعث بهبود عملکرد موتور می‌شود[۱۴].	ویژگی‌های سطحی نانوذرات آلومینا نقش مهمی در سمیت گیاهی یعنی میزان زیان باری برای رشد گیاه ایفا می‌کند[۱۵].
اکسید روی	افزودن نانوذرات اکسید روی باعث کاهش در تأخیر درجه حرارت اشتعال Ignition Delay می‌شود، در حالی که فشار اوج و سرعت یا شدت آزادسازی حرارت افزایش می‌یابد[۱۶].	وجود نانوذرات اکسید روی در غلظت‌های بیش از ۵۰ mg/kg منجر به تغییرات قابل‌توجهی در آنزیم‌های کبدی، استرس اکسیداتیو یا ناشی از اکسید شدن، بافت کبد و کلیه و کیفیت و کمیت اسپرم می‌شود[۱۷].
اکسید آهن	نانوذرات اکسیدآهن محل‌های تراکم را در منطقه احتراق تشکیل می‌دهند، کربن بیشتری می‌سوزانند و تشکیل دوده را کاهش می‌دهند [۱۸].	غلظت‌های کمتر از مقادیر بهینه نانوذرات اکسید آهن فوق پارامغناطیسی (Super Paramagnetic) به منظور جلوگیری از آسیب سلولی ناشی از استرس اکسید شدن و مرگ دارای اهمیت است[۱۹].

تاکنون محققان زیادی به بررسی پارامترهای موتور و نیز میزان آلایندگی‌ها در بکارگیری نانوذرات مختلف در سوخت پایه دیزل پرداخته‌اند. لیکن انتخاب تعداد دو نانوذره منگنز اکساید و گرافن اکساید به صورت ساختار هیبریدی و سوخت پایه دیزل با توجه به ویژگی‌های و مزایای آنها دارای سابقه نمی‌باشد. از طرف دیگر با توجه به احتمال حداقلی در حضور باقیمانده نانوذرات در محیط بعد از فرایند احتراق و احتمال حضور در محفظه احتراق و قابلیت‌های تست و ارزیابی نمونه‌های باقیمانده از محفظه احتراق، امکان عوارض جانبی و محدودیت‌های انتشار ناشی از نانوذرات پایه فلزی منگنز را به حداقل خواهد رساند. ضمن اینکه تاکنون در مطالعات و پژوهش‌های انجام شده، مواردی از عوارض جانبی و مشکلات ناشی از حضور نانومواد مبتنی بر اکسیدهای منگنز گزارش نشده است. با توجه به اینکه افزودن ذرات به سیال احتمال تغییر رفتار از حالت‌هایی مانند سیال نیوتنی به سیال غیرنیوتونی و از طرفی کاربرد سوخت در شرایط عبور از میکروکانال‌ها، پاشش در محفظه احتراق، اهمیت همگن بودن و پایداری سیال، شرایط نگهداری و... نیز مطرح است، لذا بررسی خواص فیزیکی-شیمیایی نانوسیال پایه سوختی جدید مانند ویسکوزیته، چگالی، نقطه اشتعال، ارزش حرارتی، عدد ستان و.. مطابق استانداردهای سوخت دیزل دارای اهمیت بسیار زیادی است. هدف از انجام این مطالعه، بررسی خواص رئولوژیکی نانودیزل حاوی نانوذرات منگنز اکساید و گرافن اکساید به صورت نانوسوخت هیبریدی است.

مواد و روش‌ها

فلز منگنز که متعلق به گروه هفتم فلزات واسطه است دارای گونه‌های اکسایش متعدد MnO_2، Mn_2O_3، Mn_3O_4، MnO است و به همین خاطر به‌عنوان کاتالیزور مفید برای واکنش‌های اکسایش مطرح است. تجربه نشان داده است که فلزات واسطه تمایل زیادی برای جذب شیمیایی از خود نشان می‌دهند. مطالعات متعدد نشان داده‌اند که ویژگی‌های سوخت پایه دیزل با افزودن بیودیزل متفاوت است. علاوه بر این، نانوذرات به عنوان کاتالیست‌ها می‌توانند با این سوخت‌ها ترکیب شوند تا عملکرد و ویژگی‌های انتشار گازهای حاصل از احتراق را بهبود بخشند. برای مثال در مطالعه مشابه، نانولوله‌های کربنی (CNTs) به‌عنوان یک افزودنی با مخلوط‌های سوخت پایه با نسبت‌های B_5 و B_{10} برای ارزیابی عملکرد و انتشار یک موتور تک سیلندر احتراق تراکمی[1] یا به‌طور خلاصه CI مخلوط شده‌اند. نانولوله‌های‌کربنی با غلظت‌های ۳۰، ۶۰ و ۹۰ پی‌پی‌ام برای هر مخلوط سوخت استفاده شده است. ویژگی‌های آزمایش شده عبارت بودند از قدرت، راندمان حرارتی ترمز (BTE)، مصرف سوخت ویژه(SFC)، دمای گاز خروجی (EGT) و انتشارCO، CO_2، هیدروکربن‌های نسوخته (UHC)، NO_x و دوده برای موتور با بار کامل در سرعت‌های ۱۸۰۰، ۲۳۰۰ و ۲۸۰۰ دور در دقیقه. به این ترتیب، مشاهده شده است که نانولوله‌های‌کربنی اضافه شده به مخلوط سوخت افزایش قابل توجهی در قدرت موتور تا حدود ۳/۷۶٪، راندمان حرارتی ترمز ۸/۱۲٪ و دمای گاز خروجی ۵/۵۷٪ در تمام دور موتور نشان می‌دهند[۲۰]. به این ترتیب و به طور مشابه برای تهیه نانوذرات مبتنی بر اکسیدهای منگنز MnO_X محلول آبی ۰/۱۲ مولار پرمنگنات پتاسیم ($KMnO_4$) را با محلول آبی ۰/۰۴ مولار مالئیک اسید ($C_4H_4O_4$) ترکیب کرده و مطابق تصاویر مندرج در شکل ۱ (الف- ب) به مدت ۲۴ ساعت در درجه حرارت اتاق برای تشکیل ژل نگهداری کرده، سپس با آب دیونیزه تا جایی که میزان PH محلول به ۷ برسد، مطابق شکل ۱—ج شستشو داده می‌شود. فیلتر نمودن ژل و جایگزین نمودن آب با اتانول و سپس جایگزینی اتانول با ایزوپروپانول بصورت مرحله به مرحله در قیف بوخنر و پمپ خلا انجام گرفته است که شکل ۱– د تصویر مراحل تجهیزات و مراحل تهیه نمونه پایه نانوذرات اکسیدهای منگنز MnO_X را نشان می‌دهد. جزییات مربوط به مشخصات دستگاه‌های اندازه‌گیری به شرح ذیل است:

مشخصه‌یابی، مورفولوژی و ابعاد نانوذرات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی[2] مورد بررسی قرار گرفته است. ضمن اینکه دستگاه ترازوی دیجیتالی بسیار دقیق با دقت تا چهار رقم اعشار برای توزین نمونه‌های نانومتری استفاده شده است. گسیل میدانی الکترون‌ها در FESEM با استفاده از تفنگ‌های الکترونی گسیل میدانی[3] یا به‌طور خلاصهFEG و اعمال ولتاژهای کم بر منبع الکترونی -یک فیلامان تنگستن دارای یک سر تیز انجام می‌شود. این تفنگ‌ها در یک پتانسیل الکتریکی کم و حدود ۰/۰۲ تا ۵ کیلوولت الکترون‌های کم‌انرژی و پرانرژی را به شدت متمرکز می‌کنند و وضوح نقطه‌ای[4]را افزایش می‌دهند. بهره‌گیری از این روش، به‌دلیل عدم نیاز به انرژی حرارتی برای غلبه بر پتانسیل سطحی فیلامان، موجب می‌شود که سطح نمونه آسیب نبیند. وضوح تصویر قابل دستیابی در روش FE-SEM به ۵ نانومتر یا بهتر می‌رسد. میزان سطح ویژه نانوذرات، اندازه و توزیع ذرات با اندازه‌گیری ایزوترم جذب مولکول‌های گاز نیتروژن با استفاده از روش آزمون مبتنی بر ایزوترم جذب است[5] که می‌تواند سطح خاص توزیع سطح/اندازه منافذ، جذب بخار و جذب شیمیایی را اندازه‌گیری کند. علاوه بر این، ویژگی‌های سطحی جامع مانند آنالیز ریز منافذ یا آنالیز آب‌دوستی/آب‌گریزی را امکان‌پذیر می‌کند. در تعیین سطح ویژه با دستگاه آزمون BET حداقل مقدار ماده ۰/۲ گرم بوده و نمونه نباید تا درجه حرارت ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد دچار تغییرات فیزیکی از جمله افزایش حجم، تولید آب و ذوب شود. با توزیع تخلخل برای اندازه ذرات زیر ۱۰۰ نانومتر، منحنی‌های جذب و واجذب تعیین می‌شوند. دستگاه التراسونیک هموژنایزر یا همزن التراسونیک مدل UP400S ساخت شرکت‌هایشلر[6] آلمان یک همژنایزر التراسونیک با قدرت بالا برای پایدار کردن نانوذرات مورد استفاده قرار

1- Compression Ignition
2- FESEM- MIRA3TESCAN-XMU
3- Field Emission Gun
4- Spatial Resolution
5- BET (Belsorp Mill/Gemini 2357)
6- Hielscher

گرفته است. این دستگاه دارای توان ۴۰۰ وات و فرکانس ۲۶ کیلوهرتز است. دستگاه هموژنایزر التراسونیک UP400S برای هموژن‌سازی نمونه‌های با حجم ۵ تا ۴۰۰۰ میلی لیتر کاربرد دارد. قطر تیپ‌های پراب پردازشگر اولتراسونیک سونوترود[1] این مدل از ۳ تا ۴۰ میلی‌متر برای این همزن التراسونیک قابل تغییر است. پراب سونوترود ۴۰ میلی‌متری برای سطوح بزرگ به‌کار می‌رود اما هرچه قطر سونوترود کمتر باشد، دامنه و شدت افزایش می‌یابد، بنابراین در کاربردهای تخریبی به‌کار می‌روند. هموژنایزر التراسونیک مدل UP400S قابلیت التراسونیک کردن ۲۴ ساعته و هر روز هفته و به صورت کاملا تمام وقت را داراست. این سونیکاتور به‌صورت پایه دار با محفظه و دستی قابل استفاده است. فرکانس این دستگاه سونیکاتور قابل تنظیم است. بمب کالری متری تحقیقاتی جهت اندازه‌گیری ارزش حرارتی سوخت پایه دیزل و نانوسوخت مایع بر اساس استاندارد ASTM-D240 ساخت شرکت مهندسین مشاور رادمان صنعت با سنسور درجه حرارت به دقت ۰/۰۱ درجه فشار سنج در محدوه ۰ تا ۴۰ بار، کپسول ۵ لیتری به همراه رگلاتور، همزن الکتریکی و سیستم تأمین اکسیژن به همراه رگولاتور تنظیم فشار برای به دست آوردن ارزش حرارتی سوخت، تعیین آنتالپی و گرمای آزاد شده سوخت با استاندارد ASTM-D240 مورد استفاده قرار گرفته است. برای اندازه‌گیری چگالی یا دانسیته نانوذرات پودری از دستگاه پیکنومتر مایع استفاده شده است. برای این منظور پیکنومتر را در ابتدا تمیز کرده و برای افزایش دقت اندازه‌گیری باید آن را کالیبره کرد. لذا کل دستگاه را باید با آب مقطر و اَستون، تمیز و خشک کرده و جرم پیکنومتر خالی با ترازوی دیجیتالی دقیق با دقت خطای تا چهار رقم اعشار به‌دست می‌آید تا به نتیجه‌ی درست و دقیقی در اندازه‌گیری چگالی نانوذرات رسید. برای بررسی رفتار رئولوژیکی نمونه‌های نانوسیال بر پایه سوخت دیزل و گرانروی دینامیکی، نمونه‌هایی برای تست از هر غلظت و آزمایشات مربوطه توسط دستگاه ویسکومترچرخشی- نوسانی آنتوان پار با ویسکوزیمتر کمپانی Anton Paar آمریکا در دماهای مختلف روی نمونه‌ها انجام شده است. این دستگاه با استفاده از سرعت چرخش میله گردان و گشتاور وارده و ضرائبی که بستگی به نوع میله گردان دارد، مقدار گرانروی دینامیکی سیال را نشان می‌دهد. تنش برشی و نرخ برشی نیز از حاصل‌ضرب این ضرائب در سرعت چرخش میله گردان و گشتاور محاسبه می‌شوند. در دمای ۲۰ درجه سلسیوس گرانروی آب معادل ۱/۰۰۲ mpa.s و گرانروی جنبشی آن یعنی نسبت گرانروی با دانسیته برابر با ۱/۰۰۳۸ mm^2/s است و این مقادیر برای کالیبراسیون دستگاه ویسکومتر به‌کار رفته است. آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس، EDAX یا EDS

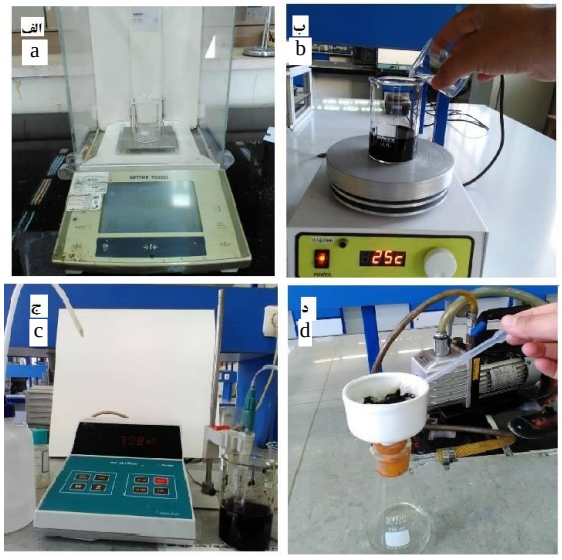


Figure 1- The equipment used to prepare samples of MnO_X NPs
A-Digital-scale by four decimal places B-Electric mixer C-PH meter D-Büchner funnel with vacuum pump

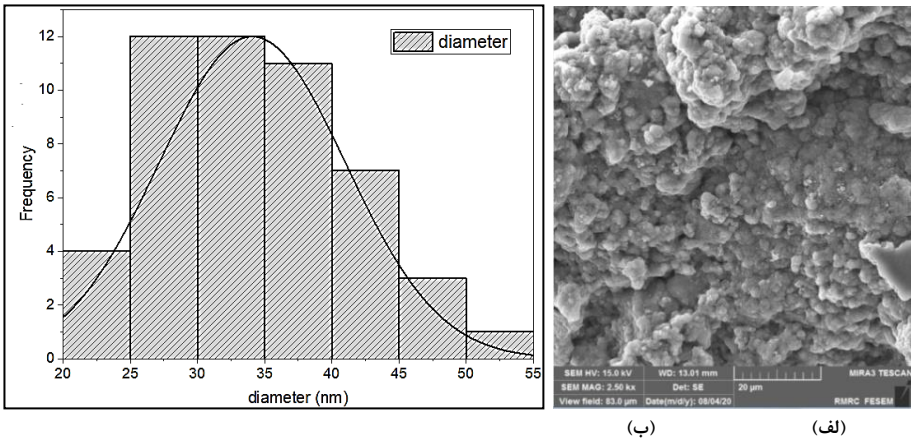
شکل ۱ – تجهیزات استفاده شده برای تهیه نمونه نانوذرات اکسیدهای منگنز MnO_X الف) ترازوی دیجیتالی با درصد خطای چهار رقم اعشار دقت خطای ۰/۰۰۰۱ ب)همزن برقی با دقت خطای ۰/۰۰۱ ج) PH متر با درصد خطا ۰/۰۰۱ د) قیف بوخنر به همراه پمپ خلأ با دقت درصد خطا ۰/۰۱

1- Sonotrode

روشی است که از انرژی پرتوی ایکس برای تجزیه و تحلیل ساختاری و تعیین ترکیب شیمیایی نمونه‌ها در مقیاس‌های کوچک استفاده می‌کند. این آنالیز می‌تواند با استفاده از انرژی اشعه ایکس منحصر به فرد ساطع شده از نمونه، نوع عنصر و درصد وزنی یا اتمی آن‌را تشیص بدهد.

- شناسایی نانوذرات اکسیدهای منگنز

نظر به اینکه کاربرد روش‌های مبتنی بر سنتز شامل استفاده از حرارت نمی‌باشد و نیز کریستالیزه نداشته است لذا برای شناسایی منگنز و میزان درصد عناصر و سایز سایر عناصر موجود در ماده سنتز شده از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی یا تست FESEM استفاده شده است. آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی[1] از اعضای خانواده میکروسکوپ الکترونی روبشی است و برای بررسی ویژگی‌های سطحی و مورفولوژی نمونه‌های مختلف استفاده می‌شود. در این روش پرتوهای الکترونی با انرژی و طول موج مشخص سطح نمونه را جاروب می‌کنند. لذا با استفاده از داده‌های بدست آمده از آشکارسازهایی که الکترون‌های برگشتی از سطح نمونه را جمع‌آوری کرده‌اند، داده‌های مفیدی از سطح نمونه بدست می‌آید. همچنین در صورتی که دستگاه آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مجهز به آشکارساز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس[2] باشد، علاوه بر تصویربرداری از سطح نمونه، داده‌های مربوط به عناصر تشکیل‌دهنده نمونه نیز قابل استخراج است. در واقع طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس یک روش تحلیلی است که برای تجزیه و تحلیل ساختاری، یا خصوصیات شیمیایی یک نمونه به‌کار می‌رود. این روش به بررسی برهم کنش، بین یک منبع برانگیختگی پرتو ایکس و یک نمونه، متکی است. لذا با توجه به توضیحات فوق‌الذکر، گزارش نتائج تست طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس یا تست EDS و درصد عناصر پودر MnO_X سنتز شده در شکل ۲ نشان داده شده است.



(ب) (الف)

Figure 2- FESEM images, morphology and size distribution of MnO_X nanoparticles

شکل ۲- تصاویر FESEM، مورفولوژی وتوزیع سایز نانوذره MnO_X با درصد خطای ۰/۰۰۰۱

میانگین سایز نانوذرات MnO_X سنتز شده مطابق نمودار توزیع سایز، توسط نرم افزار تخصصی آنالیز تصاویر که برنامه پردازش تصویر مبتنی بر جاوا نسخه 1.52v تهیه شده که حدود ۳۵ نانومتر گزارش شده است. به این ترتیب در مجموع سایز ذرات زیر ۵۰ نانومتر است. مطابق با نتائج گزارش تست EDS و تعیین درصد عناصر تشکیل دهنده پودر MnO_X ملاحظه شده که درصد اکسیژن ۶۰/۴۶٪ و درصد منگنز ۱۸/۸۴٪ است که بر این اساس به فرمول Mn_2O_3 نزدیک است. برای لحاظ خطای آزمایشات و آنالیز خطا لازم به توضیح است که، تمام فرآیندهای اندازه‌گیری که نتایج آنها به‌صورت عددی ارائه می‌شود، دارای خطای اندازه‌گیری هستند که از منابع مختلفی ناشی می‌شوند. شناسایی منابع خطا در فرایند اندازه‌گیری کمی، برای کاهش خطای اندازه‌گیری در فرایند آزمایشات تجربی، مدنظر قرار گرفته است. علل خطای

1- Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)
2- Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)

اندازه‌گیری می‌تواند متفاوت باشد و بزرگی آنها نیز متغیر است. این خطاها منجر به عدم قطعیت[1] در نتایج نهایی یک اندازه‌گیری می‌شوند. خطای خواندن اندازه توزین‌ها با دستگاه ترازوی دیجیتالی دقیق با دقت چهار رقم اعشار گزارش شده است، با سنسور درجه حرارت بمب کالریمتری به دقت ۰/۰۱ درجه، اندازه‌گیری زمان، کنترل سیگنال‌های الکتریکی یا سرعت جریان، همگی شامل تغییرات جزیی هستند که تحت شرایط یکسان تکرار خواهند شد .خطاهای اندازه‌گیری را می‌توان با کنترل دقیق و با استفاده از روش‌های طراحی آزمایش و نیز با تعداد ۳ بار تکرار (Replication) به حداقل رساند. روش‌های آماری در این زمینه ابزار مناسبی هستند. خطاها در روش‌های آنالیز اندازه‌گیری و در آزمون‌های مختلف کاملاً کنترل شده‌اند و در نتیجه نهایی یک اندازه‌گیری آنالیزی گزارش شده که قابلیت اعتماد این داده‌ها با درجه اطمینان قابل قبولی به استفاده کننده نهایی در روش آزمون ارائه شود.

- نانوذرات گرافن‌اکساید

تک لایه کربن گرافیت یا همان گرافن اکساید مساحت سطح بالا، هدایت حرارتی فوق‌العاده و استحکام خیلی خوب گرافن برای خاصیت کاتالیستی است و از طرفی GO استفاده شده در این تحقیق، به‌صورت دیسپرس در ایزوپروپانول و به روش هامر تهیه شده که تصویر آن در شکل ۳ نشان داده شده است.

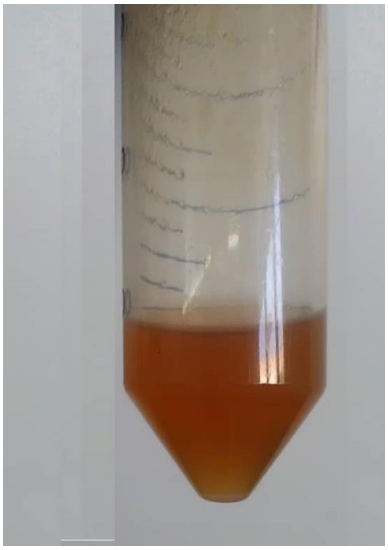


Figure 3 - Graphene-Oxide dispersed in isopropanol by Hamer's method

شکل ۳ - اکسیدگرافن بصورت کاملاً پراکنده در ایزوپروپانول به روش‌هامر با درصد خطای ۰/۰۱

شکل ۴ (الف-ب) در تصویر مشخص است که صفحات گرافن اکساید در ابعاد میکرومتر سنتز شده است و نشان‌دهنده مساحت سطح فوق العاده بالا است. چین خوردگی زیاد از مشخصات مورفولوژی صفحات گرافن اکساید موجود است.

1- Uncertainties

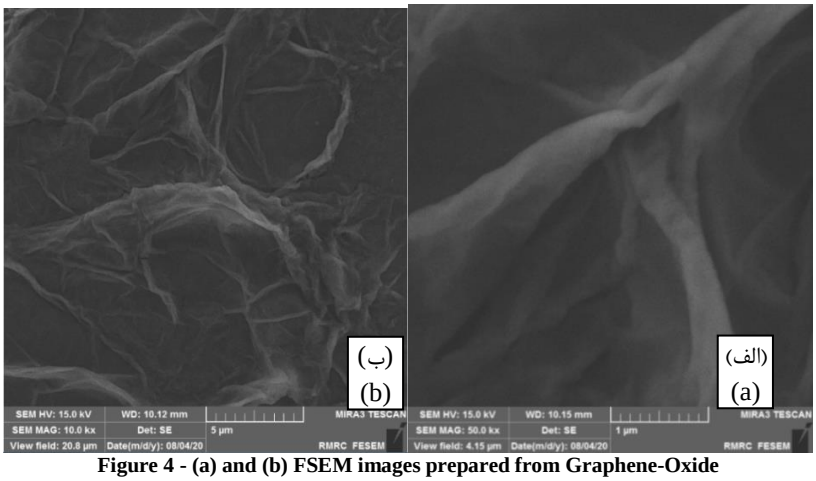


Figure 4 - (a) and (b) FSEM images prepared from Graphene-Oxide

شکل ۴ – (الف)و(ب)تصاویر FSEM تهیه شده از گرافن اکساید با درصد خطای ۰/۰۰۰۱

گزارش EDS و تعیین درصد عناصر تشکیل‌دهنده اکسید گرافن GO که درصد اکسیژن ۱۹/۱۱٪ و درصد کربن ۸۰/۸۹٪ است. آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی یا تست FESEM برای نمونه نانودیزل هیبرید دوتایی GO و MnO_X انجام شده است. تجمع نانوذرات MnO_X در کنار صفحات اکسید گرافن مطابق شکل ۵ نشان از شکل‌گیری هیبرید مورد نظر است. همچنین با توجه به انتخاب سه ترکیب نهایی نانودیزل شامل MnO_X ، GO و ترکیبی از دو نانوذره اطلاعات کمی مربوطه مطابق جدول۲ تنظیم و ارائه شده است.

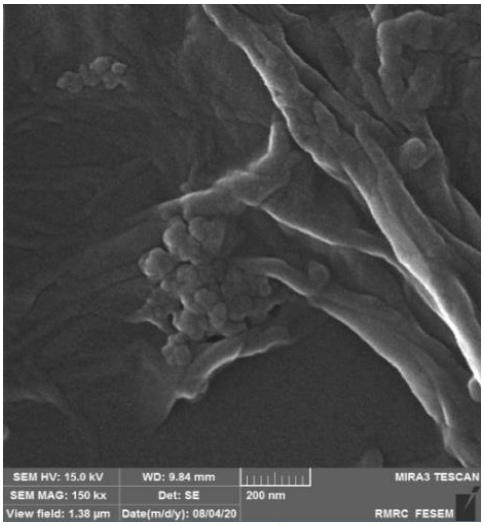


Figure 5- FESEM analysis of hybrid GO + MnO_X

شکل ۵– آنالیز FESEM هیبرید GO + MnO_X با درصد خطای ۰/۰۰۰۱

جدول ۲ – لیست نمونه نانودیزل تهیه شده حاوی نانوذرات MnO_x و GO

Table 2 - List of prepared Nanodiesel samples containing MnO_x and GO NPs

No.	Sample	GO Concentration (ppm)	MnO_X Concentration (ppm)
1	PD[1]	0	0
2	DM_{100}[2]	0	100
3	$DM_{100}G_{10}$[3]	10	100
4	$DM_{100}G_{20}$[1]	20	100

1-pure Diesel
2-Diesel+100^{ppm} MnO_x
3-Diesel+100^{ppm} MnO_x+10^{ppm} GO

برای پایدار نمودن نانودیزل تهیه شده در مراحل قبل در دو بازه زمانی ۱۰ دقیقه‌ای (مجموعاً ۲۰ دقیقه) پراب آلتراسونیک مطابق شکل ۶ استفاده شد. لازم به ذکر است برای جلوگیری از افزایش دما و تبخیر دیزل، از یخ برای سرد کردن استفاده شده است.

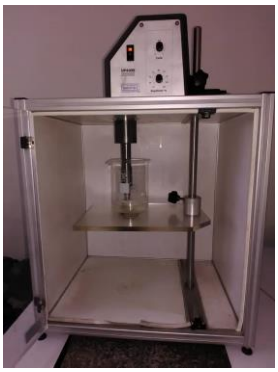


Figure 6- Ultrasonic device and probe
شکل ۶- دستگاه فراصوت و پراب آلتراسونیک با درصد خطای ۰/۰۰۱

- خواص فیزیکی-شیمیایی نانوسوخت

- چگالی

چِگالی یا جرم حجمی یک ماده، که از رابطه $\rho = m/V$ به‌دست می‌آید. محاسبه چگالی مایعات با استفاده از پیکنومتر مطابق شکل ۷ با حجم حدود ۲۵ میلی لیتر، ترازو و دماسنج یکی از روش‌های معمول و دقیق است. در خصوص تغییرات چگالی و گرانروی نانوسیالات تهیه شده نسبت به دیزل خام، با توجه به اینکه میزان افزودنی‌ها در حد مقیاس غلظت پی‌پی‌ام (ppm) بوده لذا انتظار می‌رود این تغییرات کاملاً قابل اغماض باشند. اهمیت این موضوع، بکارگیری نانوسوخت جدید در همان موتورها و مشعل‌هایی است که سوخت پایه مصرف می‌کنند، است. مطابق جدول ۳ میزان تغییرات چگالی حداکثر حدود ۰/۲ ٪ نسبت به سوخت پایه دیزل خام است.

Figure 7- Pycnometer to measure the density of liquids
شکل ۷- پیکنومتر جهت اندازه‌گیری چگالی مایعات

1-Diesel+100^{ppm} MnO_x+20^{ppm} GO

جدول ۳ - چگالی اندازه گیری شده چهار نمونه سوخت و تغییرات هر کدام نسبت به دیزل خام

Table 3 - The measured density of four fuel samples and changes compared to pure diesel

Sample	Density (gr/ml)	Difference by Pure-Diesel (%)	Error (%)
Pure Diesel	0.8332	0	0.001
DM_{100}	0.8312	-0.2	0.001
$DM_{100}G_{10}$	0.8319	-0.1	0.001
$DM_{100}G_{20}$	0.8316	-0.1	0.001

- بررسی خواص رئولوژیکی و گرانروی

گرانروی یا ویسکوزیته، مقاومت یک مایع در برابر اعمال تنش برشی است. برای موادی که ویسکوزیته آنها با جریان یافتن تغییر می‌کند از ویسکومتر ویژه‌ای به نام رئومتر بر اساس تصویر شکل ۸ استفاده می‌شود.

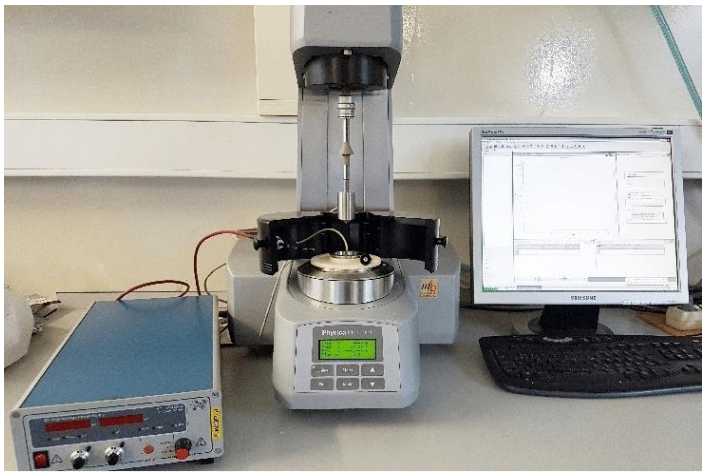


Figure 8 - Rheometer device for viscosity

شکل ۸ - دستگاه رئومتر برای تست گرانروی

در سیالات نیوتونی، رابطه بین تغییرات تنش برشی و نرخ تنش اعمال شده به‌صورت خطی است و ضریب ثابت تبدیل کننده این تناسب خطی به معادله، همان لزجت یا گرانروی ست؛ ولی در سیالات غیرنیوتونی، دیگر اثری از رابطه خطی میان تغییرات تنش برشی و نرخ تنش اعمال شده نیست.

شکل ۹-الف غیرخطی بودن تغییرات ویسکوزیته دیزل خام نسبت به سرعت برشی را نشان می‌دهد. با توجه به تعریف، دیزل و نانودیزل استفاده شده در این تحقیق، از نوع سیال غیرنیوتنی مستقل از زمان و شبه پلاستیک[1] است. در سیالات شبه‌پلاستیک هنگام اعمال نیرو، میزان گرانروی آنها کم می‌شود و هرچه نیروی اعمال شده بیشتر باشد، سیال روان‌تر می‌شود. به عبارت دیگر افزایش تنش برشی با کاهش گرانروی آن‌ها رابطه مستقیم دارد. مطابق شکل ۹-ب که گرانروی نمونه چهار سوخت را نشان می‌دهد، تغییرات قابل اغماض و قابل قبول است.

1- Pseudoplastic

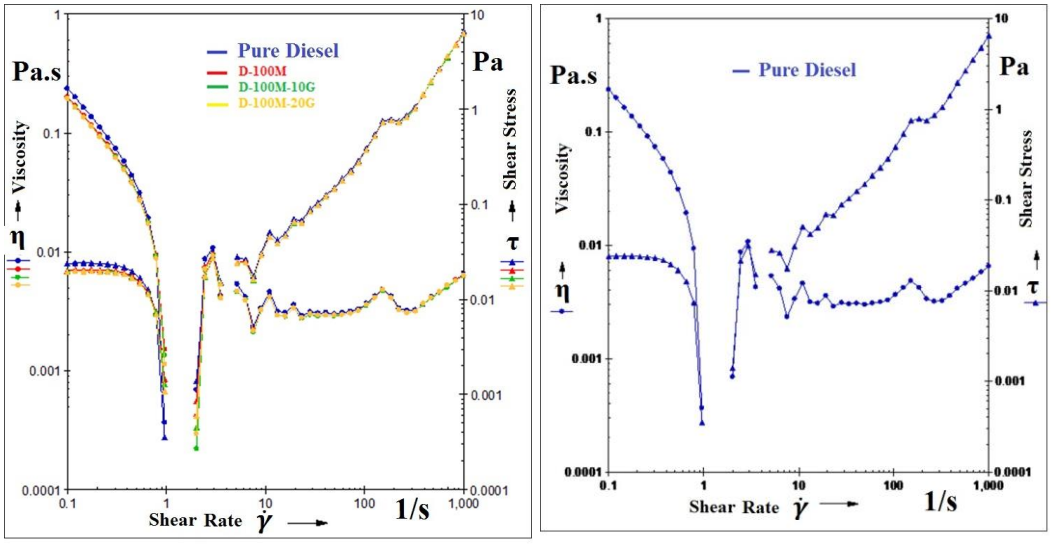


Figure 9- Fuel viscosity measurement (a) Viscosity of pure diesel fuel (b) Viscosity comparison of all four fuels by pure diesel

شکل ۹- اندازه‌گیری گرانروی سوخت (الف) گرانروی سوخت دیزل خام (ب) مقایسه گرانروی هر چهار سوخت با دیزل خام نتائج با درصد خطای ۰/۰۰۱ گزارش شده است

نظر به اینکه اصول و قواعد قانونی انتشار آلاینده‌ها در موتورهای احتراق داخلی با هدف بهبود کیفیت هوای محیط، روز به روز سخت‌تر می‌شوند، لذا در شرائط فعلی انتشار ذرات معلق و اکسیدهای نیتروژن تمرکز اصلی فناوری‌های کنترل انتشار در سوخت‌های پایه مانند گازوئیل است. البته همانطور که پیش‌تر اشاره شد افزودنی‌های حاوی نانوذرات اکسیدفلزی در کاهش انتشار گازوئیل موثرتر هستند. روش سل-ژل برای آماده‌سازی نانوافزودنی‌های اکسیدفلزی به کار گرفته شده است.

افزودنی اکسید فلزی با سوخت پایه دیزل با یکدیگر پیش‌بینی شده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)وجود ذرات در مقیاس نانو را در افزودنی اکسید فلزی تأیید کرده است. تغییرات در خواص سوخت پایه دیزل شامل گرانروی، نقطه اشتعال و نقطه آتش به دلیل وارد کردن نانوافزودنی اکسید فلزی مشاهده شده است. سوخت دیزل با افزودنی اکسید نانو فلزی افزایش اندکی در عملکرد ارائه کرد. انتشار گازهای حاصل از احتراق خروجی برای سوخت دیزل با نانوافزودنی اکسیدفلزی کاهش قابل توجهی در سطوح انتشار آلاینده‌ها را نیز نشان داده است. مشخصات سوخت پایه دیزلی که با استفاده از نانوافزودنی‌های بر پایه اکسیدفلزی ترکیب و پراکنده شده در جدول ۴ ارائه شده است. مقایسه ویژگی‌های سوخت گازوئیل ترکیبی با نانوافزودنی فلز اکسید منگنز MnO و نانوافزودنی فلز اکسیدمس CuO انجام شده و مشاهده می‌شود که وارد کردن نانوافزودنی اکسید فلزی با سوخت پایه دیزل کاهش گرانروی، نقطه اشتعال و نقطه آتش خواص نانوسوخت را همراه داشته است. لذا از آزمایش‌ها، مشاهده شده است که نانومواد بر پایه فلز منگنز تأثیر بسیار قوی‌تری در کاهش انتشار گازهای خروجی حاصل از احتراق سوخت پایه گازوئیل دارد. از طرفی فلز منگنز به‌عنوان یک آلاینده در نظر گرفته نمی شود و بنابراین می‌تواند به طور گسترده برای وارد کردن با سوخت پایه دیزل پراکنده شده و مورد استفاده قرار گیرد. عملکرد یک موتور همچنین افزایش محدودی را با سوخت دیزل وارد شده با نانوافزودنی اکسید فلزی نشان داده است. اندازه‌گیری انتشار گازهای خروجی حاصل از احتراق برای سوخت با نانوافزودنی بر پایه منگنز نشان داده که در حدود ۳۷٪ آلاینده CO کاهش و نیز حدود ۴٪ اکسیدهای ازت NO_x کاهش خواهد یافت. همچنین لازم به ذکر است که در صورت استفاده از نانومواد افزودنی مورد نظر، تله‌های متناسب جلوگیری از انتشار آنها در هوای محیط حذف خواهد شد. فناوری‌های تله‌های استحصال گازهای اکسیدهای نیتروژن بی‌حاصل یا غیرمفید به منظور کاهش انتشار اکسیدهای ازت استفاده می‌شود [۱۸].

جدول ۴- نتائج نانوذرات بر پایه اکسیدهای فلزی ترکیبی با سوخت دیزل [۱۸]

Table 4- Results of nanoparticles based on metal oxides combined with diesel fuel

Fuel properties	Sample A Pure Diesel	Sample B Diesel fuel @ MnO	Sample C Diesel fuel @ CuO	Error (%)
Kinematic viscosity at 40°C (cSt)	2.7	2.53	2.24	0.001
flash point (°C)	48	44	40	0.01
Fire point (°C)	54	52	46	0.01

به این ترتیب با توجه به جمیع ملاحظات مربوط به مطالعات سایر پژوهشگران، برای تحقیق حاضر حداکثر کاهش گرانروی در سرعت‌های برشی مختلف به میزان ۰/۶٪ نسبت به دیزل خام است که این کاهش البته جزئی در سایر مطالعات پژوهشگران مانند بکارگیری منگنز اکساید در دیزل[۲۱] و بکارگیری CNT [۲۲] و گرافن[۲۳] در بیودیزل با کاهش گرانروی گزارش شده است. قابل ذکر است افزایش قابل توجه گرانروی در نانوسوخت جدید می‌تواند در بازدهی و عملکرد آن در موتورهای انژکتوری تأثیر متفاوت داشته باشد که این موضوع قابل بررسی و تحلیل خواهد بود.

-ملاحظات مربوط به خواص احتراق و ارزش حرارتی

با توجه به تعریف ارزش حرارتی سوخت باید گفت که تفاوت مقدار انرژی محصولات و مواد اولیه واکنش در یک درجه حرارت معین را برای تعیین ارزش حرارتی سوخت باید مدنظر قرار داد، که با اختلاف دمای بین محصولات و مواد اولیه نسبت مستقیم دارد که میزان آن برای هر سوختی توسط بمب کالری‌متری برای تعیین ارزش حرارتی پایین یا LHV با توجه به اینکه آب موجود در محصولات احتراق به صورت بخار است اندازه‌گیری می‌شود. در خصوص مقادیر و اطلاعات مربوط به اندازه‌گیری ارزش حرارتی سوخت توسط بمب کالری‌متری، جدول ۵ گزارش چهار نمونه سوخت را گزارش می‌دهد.

جدول ۵- گزارش اندازه گیری ارزش حرارتی چهار نمونه سوخت توسط بمب کالریمتری

Table 5- Report of measurement of Calorific-Value of four Nano-Fuel samples by Bomb Calorimetry

Sample	Calorific Value- H_f(J/g)	Improvement (%)	Error (%)
Pure Diesel	45276/4	-	0.01
DM_{100}	48196/7	6.4	0.01
$DM_{100}G_{10}$	48759/2	7.7	0.01
$DM_{100}G_{20}$	48333/5	6.8	0.01

افزودن نانوذرات MnO_X وGO به صورت ساختار هیبریدی منجر به بهبود ارزش حرارتی سوخت شده است. به گونه‌ای که بهبود ۶/۴٪، ۷/۷٪ و همچنین ۶/۸٪ به ترتیب برای نانوسوخت‌های DM_{100}، $DM_{100}G_{10}$ و $DM_{100}G_{20}$ گزارش شده است. در بین سه نانودیزل مطرح، وضعیت $DM_{100}G_{10}$ با مقدار عددی ارزش حرارتی معادل ۴۸۷۵۹/۲ J/g وضعیت میزان بهبود بهتری دارد. بطور کلی افزایش مشارکت اکسیژن موجود در ساختار دو نانوذره MnO_X و GO، مساحت سطح بالای نانوذره با توجه به آنالیزهای BET و SEM، افزایش یکنواخت توزیع میکروانفجارها در محفظه احتراق که کمک به اتمیزه شدن قطرات سوخت مایع می‌نماید و در نهایت منجر به احتراق کامل و افزایش مقدار عددی ارزش حرارتی نانوسوخت بر پایه دیزل شده است.

نتیجه‌گیری

سوخت دیزل که مصرف زیادی در تولید حامل‌های انرژی و حمل و نقل دارد یکی از علل اصلی آلودگی محیط‌زیست قلمداد می‌شود و توجه به بازدهی فرآیند احتراق در موتورها، نیروگاه‌ها و مشعل‌ها اهمیت فوق‌العاده‌ای دارد. استفاده از نانوافزودنی‌های کاتالیستی با هدف تبدیل فرایند احتراق ناقص به کامل برای سوخت پایه و انجام واکنش احتراق در مدت

زمان و درجه حرارت پائین‌تر برای سوخت دیزل بررسی شده و با توجه به ترکیب هیدروکربن‌های موجود در دیزل منجر به معایب جانبی کمتر می‌شود. یکی از خواصی که کاتالیست سوختی در حین احتراق تأثیر به‌سزائی بر آن دارد، زمان تأخیر جرقه است که ارتباط مسقیمی با انرژی فعال‌سازی E_a دارد. تاکنون و در دهه‌های اخیر محققان زیادی به بررسی پارامترهای موتور و نیز میزان آلایندگی‌ها در بکارگیری انواع نانوسوخت‌های پایه فلزی پرداخته‌اند، لیکن انتخاب این دو نانوذره و سوخت پایه دیزل در یک ساختار هیبریدی دوتایی و بررسی سینتیک آن، تاکنون دارای سابقه پژوهش نبوده است.

لذا در این مطالعه در واقع بررسی جامع روی کاربرد گسترده نانوذرات اکسیدگرافن و اکسید منگنز به‌عنوان نانوافزودنی‌های سوخت برای بهبود و افزایش ویژگی‌های گازهای حاصل از احتراق موتور صورت گرفته است. بنابراین، غلظت یا دوزهای مختلف نانوذرات اکسیدگرافن و اکسید منگنز در سوخت پایه دیزل و تأثیر آن‌ها بر احتراق و عملکرد موتور مورد بررسی قرار گرفت:

- ✓ آنالیزهای مشخصه‌یابی FESEM، BET نشان از سایز میانگین ۳۵ نانومتر و مساحت سطح مناسب و توزیع حفره‌هایی با شعاع میانگین ۳/۰۹ نانومتر برای منگنز اکساید و همچنین صفحات بزرگ میکرومتری گرافن اکساید در آنالیز FESEM مشاهده شده است. قرارگیری نانوذرات MnO_x در کنار صفحات GO مشاهده شده است. با توجه به اینکه روش سنتز شامل حرارت نبوده و کریستالیزه نداشته لذا برای شناسایی MnO_x و میزان درصد عناصر موجود در ماده سنتز شده آنالیز EDS تهیه شد که فرمول آن به Mn_2O_3 نزدیک و تعیین شده است.
- ✓ تغییر چگالی در حد ۰/۲٪ و تغییر گرانروی در حد ۰/۶٪ سوخت نانودیزل نسبت به سوخت پایه دیزل، قابل اغماض و صرف‌نظر کردن است. کما اینکه با غلظت نانوذرات در اندازه‌های با مقیاس پی‌پی‌ام، این تغییر جزئی قابل پیش‌بینی بود. لذا تغییر جزئی این دو خاصیت منجر به تغییر شرایط طراحی در موتورهای دیزل و مشعل‌ها نخواهد شد.
- ✓ بهبود ۶/۴٪، ۷/۷٪ و ۶/۸٪ در مقادیر ارزش حرارتی سوخت به ترتیب برای DM_{100}، $DM_{100}G_{10}$ و $DM_{100}G_{20}$ نسبت به دیزل خالص گزارش شده است. این بهبود در مطالعات سایر پژوهشگران حداکثر به میزان حدود ۲/۷٪ اعلام و گزارش شده است. به این ترتیب افزایش ارزش حرارتی محصول جدید نانوسوخت‌های بر پایه دیزل یا در واقع نانودیزل‌های جدید نسبت به دیزل خالص (۷/۷٪-۶/۴٪) با توجه به میزان اکسیژن موجود در گرافن‌اکساید و منگنزاکساید، مساحت سطح بالای هر دو نانوذره در جهت احتراق کامل سوخت و نیز مشارکت گرافن‌اکساید در فرآیند احتراق به دلیل توانائی برهمکنش قابل توجیه است.

تشکر و قدردانی

مطالعات مربوط به این پروژه از حمایت مالی شرکت مادر تخصصی تولید نیروی برق حرارتی و حمایت علمی پژوهشگاه نیرو برخوردار شده است که بدین‌وسیله قدردانی می‌شود.

منابع

[1] Statistics of 2017 of Iran's National Oil Products Refining and Distribution Company. (in Persian) https://niordc.ir/index.aspx?fkeyid=&siteid=78&pageid=3060

[2] SS. Hoseini, G. Najafi, B. Ghobadian, R. Mamat, MT. Ebadi, Y. Yusaf, "Novel environmentally friendly fuel: The effects of nanographene oxide additives on the performance and emission characteristics of diesel engines fuelled with Ailanthus altissima biodiesel," *Renew. Energy*, vol. 125, pp. 283–294, 2018.

[3] M. Anbarsooz, "Combustion characteristics of nanofuels: A comprehensive review on diesel/biodiesel-based nanofuels," *Fuel*, vol. 337, pp. 1-19, 2023.

[4] S. H. Hosseini, M. Aghbashlo, M. Tabatabaei, A. Hajiahmad, A. Khataee, M. H. Nadian, "Modeling and optimization of performance and emissions of a diesel engine fueled with water-diesel emulsions containing metal-organic nanoparticles by machine learning," *Fuel and Combustion, Iranian combustion institute*, vol. 15, no.3, pp. 1-19, 2022. (in Persian)

[5] L. shakeri, A. Asghari, A. Taghizadeh-Alisaraei, "Modeling the effect of adding oxygen functionalized multi-walled carbon nanotube to diesel, biodiesel, and bioethanol fuel blends on performance and emission of a diesel engine using artificial neural network," *Fuel and Combustion, Iranian combustion institute,* vol. 13, Issue 2 (31), pp. 103-116, 2020. (in Persian)

[6] A. Najafi, A. Zarringhalam-Moghaddam, "Experimental and Theoretical Analysis of Flame Spread and Temperature in a Pool Fire-with Nanoparticle Effects," *Fuel and Combustion, Iranian combustion institute*, vol. 2, Issue 1 (3), pp. 15-23, 2009. (in Persian)

[7] S. Vellaiyan, KS. Amirthagadeswaran, "The role of water-in-diesel emulsion and its additives on diesel engine performance and emission levels: aretrospective review," *Alexandria Engineering Journal*, vol. 55, Issue 3, pp. 2463–2472, 2016.

[8] M. Gürü, A. Koca, Ö. Can, C. Çınar, F. Sahin, "Biodiesel production from waste chicken fat based sources and evaluation with Mg based additive in a diesel engine," *Renew. Energy, vol.* 35, no.3, pp. 637-643, 2010.

[9] B. Mangalampalli, N. Dumala, P. Grover, "Acute oral toxicity study of magnesium oxide nanoparticles and microparticles in female albino Wistar rats," *Regul. Toxicol. Pharmacol*., vol. 90, pp. 170-184, 2017.

[10] V. Sajith, C. Sobhan, G. Peterson, "Experimental investigations on the effects of cerium oxide nanoparticle fuel additives on biodiesel," *Adv. Mech. Eng.*, vol. 2, pp. 407-581,2010.

[11] A. Srinivas, P.J. Rao, G. Selvam, P.B. Murthy, P.N. Reddy, "Acute inhalation toxicity of cerium oxide nanoparticles in rats," *Toxicol. Lett., vol.* 205, no. 2, pp. 105-115, 2011.

[12] M. Czajka, K. Sawicki, K. Sikorska, S. Popek, M. Kruszewski, L. Kapka-Skrzypczak, "Toxicity of titanium dioxide nanoparticles in central nervoussystem," *Toxicol. Vitro*, vol. 29, no. 5, pp. 1042-1052, 2015.

[13] R. D'Silva, K. Binu, T. Bhat, "Performance and Emission characteristics of a CI Engine fuelled with diesel and TiO_2 nanoparticles as fuel additive," *Mater. Today, Proc*., vol. 2 (4-5), pp. 3728-3735, 2015.

[14] T. Shaafi, R. Velraj, "Influence of alumina nanoparticles, ethanol and isopropanol blend as additive with dieselesoybean biodiesel blend fuel: combustion, engine performance and emissions," *Renew. Energy*, vol. 80, pp. 655-663, 2015.

[15] L. Yang, D.J. Watts, "Particle surface characteristics may play an important role in phytotoxicity of alumina nanoparticles," *Toxicol. Lett.*, vol. 158, no. 2, pp. 122-132, 2005.

[16] A. Selvaganapthy, A. Sundar, B. Kumaragurubaran, P. Gopal, "An experimental investigation to study the effects of various nano particles with diesel on Di diesel engine," *ARPN J. Sci. Technol*. Vol. 3 (1), pp. 112-115,2013.

[17] R. Abbasalipourkabir, H. Moradi, S. Zarei, S. Asadi, A. Salehzadeh, A. Ghafourikhosroshahi, M. Mortazavi, N. Ziamajidi, "Toxicity of zinc oxide nanoparticles on adult male Wistar rats," *Food Chem. Toxicol*., vol. 84, pp. 154–160, 2015.

[18] M. Santhanamuthu, S. Chittibabu, T. Tamizharasan, T. Mani, "Evaluation of CI engine performance fuelled by Diesel-Polanga oil blends doped with iron oxide nanoparticles," *Int. J. ChemTech Res*., vol. 6, no. 2, pp. 1299-1308, 2014.

[19] S. Naqvi, M. Samim, M. Abdin, F.J. Ahmed, A. Maitra, C. Prashant, A.K. Dinda, "Concentration-dependent toxicity of iron oxide nanoparticles mediated by increased oxidative stress," *Int. J. Nanomed*., vol. 5, pp. 983-990, 2010.

[20] S. H. Hosseini, A. Taghizadeh-Alisaraei, B. Ghobadian, A. Abbaszadeh-Mayvana, "Performance and emission characteristics of a CI engine fuelled with carbon nanotubes and diesel-biodiesel blends," *Renewable energy*, vol. 111, pp. 201-213, 2017.

[21] Lenin, M. A., M. R. Swaminathan, and G. Kumaresan, "Performance and emission characteristics of a DI diesel engine with a nanofuel additive," *Fuel*., vol. 109, pp. 362-365, 2013.

[22] Chen, Ang F., Adzmi, M.Akmal, Adam, a., Othman, M. F., Kamaruzzaman, M. K., Mrwan, A. G., "Combustion characteristics, engine performances and emissions of a diesel engine using nanoparticle-diesel fuel blends with aluminium oxide, carbon nanotubes and silicon oxide," *Energy Conversion and Management*, vol. 171, pp. 461-477, 2018.

[23] Hoseini, S. S., Najafi, G., Ghobadian, B., Ebadi, M. T., Mamat, R., Yusaf, T., "Performance and emission characteristics of a CI engine using graphene oxide (GO) nano-particles additives in biodiesel-diesel blends," *Renewable Energy*, vol. 145, pp. 458-465, 2020.

English Abstract

Experimental investigation of combustion characteristics of hybrid nanofuel based on manganese oxide and graphene oxide nanoparticles in the diesel fuel

Seyed Amir Hossein Zamzamian[1*] , Mohamad Reza Vaezi Jaz[2], Fariba Tajabadi[3] ,Ali ShahMoradi[4]

1- Associate Professor, Solar Energy Research Group,Energy Department, Materials and Energy Research Center(MERC), Karaj, Alborz province, Iran, azamzamian@merc.ac.ir

2- Associate Professor, Nano-Technology and Advanced Materials Department, Materials and Energy Research Center (MERC), Karaj, Alborz province, Iran, m.vaezi@merc.ac.ir

3-Assistant Professor, Nano-Technology and Advanced Materials Department, Materials and Energy Research Center(MERC), Karaj, Alborz province, Iran, f.tajabadi@merc.ac.ir

4- Master of science, Nano-Technology and Advanced Materials Department , Materials and Energy Research Center(MERC), Karaj, Alborz province, Iran, al.shahmoradi@gmail.com

*Corresponding author

(Received: 2023/04/30, Received in revised form: 2023/06/24, Accepted: 2023/07/02)

By adding nanomaterials to various diesel engine base fuels, one gets nanomaterials enriched fuels, or nanofuels in short. This addition may influence significantly the properties and behavior of the fuel due to unique properties of nanomaterials. The main purpose of this research is to study the physico-chemical properties of diesel fuel containing NPs of Manganese Oxide (MnO_x) synthesized with a concentration of 100 ppm and Graphene Oxide (GO) with concentrations of 10 and 20 ppm and also by their hybrids. In this regard, the partial changes in the physical properties of density and viscosity in nanofuels by the concentrations of 0.2% and 0.6%, respectively have been observed. The study also is based on the effect of nanometal oxide additives like Manganese Oxide and Graphene Oxide to diesel fuel. Metal oxide additive are doped with diesel fuel. The changes in diesel fuel properties (viscosity, flash point and fire point) due to introduction of nanometal oxide additive were observed. The diesel fuel with nanometal oxide additive presented a marginal increase in performance. Exhaust emissions for the diesel fuel with nanometal oxide additive showed significant decrease in levels of pollutants emission.

Keywords: Hybrid Nanofuel, Nanodiesel, Calorific Value, Fuel-Nanofluid, Graphene Oxide.